




Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

ZnO-TiO₂ Hetero Nanoyapılarının Sentezi ve Güneş Pilleri için Fotoelektrokimyasal Performansı

 Mustafa BİÇER*

Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Düzce Üniversitesi, Düzce, TÜRKİYE

**e-posta adresi: mustafabicer@duzce.edu.tr*

DOI: 10.29130/dubited.840584

ÖZET

Bu çalışmada, boya ile duyarlılaştırılmış güneş pili (BDGP) için nanopartiküller (NP), nanoçubuklar (NÇ) ve hiyerarşik dallı nanoçubuklardan (HDNÇ) oluşan ZnO-TiO₂ hetero yapı fotoanotları, indiyum kalay oksit (ITO) substratı üzerinde ZnCl₂, TiCl₄, etanol ve HCl içeren bir çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda (100, 150 ve 170 °C) bir adım hidrotermal yöntem tekniği kullanılarak sentezlendi. ZnO-TiO₂ hetero yapı fotoanot ince filmleri karakterize etmek için X-ışını kırınımı (XRD), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılımlı Spektroskopisi (EDS) ve UV-Vis Spektroskopisi kullanıldı. Fotoelektrokimyasal performans sonuçlarından, ZnO-TiO₂ ince filmlerden oluşan BDGP'lerinin nanopartiküller (% 1,21), nanoçubuklar (% 2,91), ve hiyerarşik dallı nanoçubuklar (% 6,61) üzerinde güç dönüşüm verimine sahip olduğu görülmektedir. Yüksek güç dönüşüm verimi nedeniyle hiyerarşik dallı nanoçubuklar, BDGP'ler için güneş pili performansında önemli bir gelişme olarak dikkate alınabilir.

Anahtar Kelimeler: ZnO-TiO₂ hetero yapı fotoanotları, Nanoçubuklar, H.D. nanoçubuklar, BDGP

Synthesis of ZnO-TiO₂ Hetero Nanostructures and Photoelectrochemical Performance for Solar Cells

ABSTRACT

In this study, ZnO-TiO₂ heterojunction photoanodes consisting of nanoparticles, nanorods, and hierarchical branched nanorods for dye sensitized solar cell (DSSCs) were synthesized using one step hydrothermal method technique on indium tin oxide (ITO) substrate at different temperatures (100, 150 and 180 °C) in a solution containing ZnCl₂, TiCl₄, ethanol and HCl. For ZnO-TiO₂ heterojunction photoanodes, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and UV-Vis absorption spectroscopy were utilized to characterize the thin films. The photoelectrochemical performance results show that the DSSCs composed of ZnO-TiO₂ thin films have the power conversion efficiency on nanoparticles (1.21%), nanorods (2.91%), and hierarchical branched nanorods (6.61%), respectively. Because of the high power conversion efficiency, hierarchical branched nanorods can be taken account of as a considerable development in the solar cell performance for QDSSCs.

Keywords: ZnO-TiO₂ heterojunction photoanodes, Nanorods, Hierarchical branched nanorods, DSSC

I. GİRİŞ

Teknoloji ve insan nüfusu gittikçe artmış olmasından dolayı enerji gereksinimini karşılamak için bu düzenin etkilerine neden olabilecek yöntemler dışındaki metotlar tercih edilmelidir. Güneş enerjisi ile elektrik üretimi, bu beklentiyi karşılayacak güce sahip bir yöntem olarak enerjiyi karşılamada en güçlü adaylardan birisidir. Bu nedenle güneş enerjisinin önemi her geçen gün artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talebin arttığı günümüzde, silikon güneş pillerine kıyasla ucuz üretim maliyeti ve nispeten yüksek dönüşüm verimi sayesinde, boyaya duyarlı güneş pilleri (BDGP), silikon güneş pillerine alternatif olarak sık sık karşımıza çıkmaktadır [1]. Geniş bant enerji aralığına sahip II – VI grubu yarıiletkenler [2] ile diğer bazı metal oksit yapılar, BDGP'ler, sensörler ve nanojeneratörler gibi potansiyel uygulama alanları nedeniyle ilgi çekmektedir [3]-[5].

BDGP'lerde en yaygın olarak ZnO ve TiO₂ gibi metal oksit yapılar kullanılmaktadır. Mükemmel bir ZnO-TiO₂ fotoelektrodunun, güneş enerjisi dönüşümü ve BDGP kullanımlarını sağlamak için ZnO-TiO₂ fotoanodun üzerine yeterince duyarlılaştırıcı boya yüklemek gereklidir. Bu nedenle fotoanot yüzeyinin, boya tutunmasını sağlayacak şekilde geniş bir yüzey alanına sahip olması gerekir. BDGP'lere bakıldığında enerji veriminin daha iyi bir sonuca ulaşabilmesi için fotoelektrokimyasal performansı, yapısı ve boyut özellikleri bilinmelidir. Söz konusu BDGP performansını artırmak için bazı çalışmalar bulunmaktadır [6], [7]. TiO₂, en eski ve en çok incelenen fotokatalitik malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. TiO₂ nanopartikülleri, yüksek fotokatalitik aktiviteleri, asit-baz direnç özellikleri, fotokimyasal korozyona dirençleri, düşük maliyetleri, toksisiteyi ve diğer avantajları nedeniyle önemli araştırma konusu olmuştur [8]. Diğer yandan ZnO yarıiletken malzemeler geleneksel TiO₂ yarıiletken malzemelerden daha yüksek elektron taşıma kapasitesine sahiptir. Ayrıca ZnO yarıiletken malzemeler elektronik kompoziti daha iyi engelleyebilir ve ekipmanın fotoelektrik özelliklerini iyileştirebilir [9]. Bununla birlikte, geniş bant enerji aralığına sahip ZnO nanomateriyaller tek başına kullanıldığında kimyasal aşınmaya meyil göstermektedir [10]. Dolayısıyla ışık absorpsiyonları ultraviyole dalga boyları ($\lambda < 387$ nm) ile sınırlıdır. Bu nedenle güneş ışığının mevcudiyetini sınırlar. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek için, araştırmacılar ZnO-TiO₂ çekirdek-kabuk heteroyapı kompozitlerinin sentezine odaklanmışlardır. ZnO-TiO₂ çekirdek-kabuk heterojonksiyonu yalnızca ZnO nanomalzemelerin ışık absorpsiyon dalga boyu aralığını genişletmekle kalmaz, aynı zamanda dış ortamın neden olduğu malzeme korozyonunu belirli bir seviyeye kadar önleyebilmektedir [11]. Bu nedenle ZnO-TiO₂ hetero nano yapılarının üretimi ve uygulamasını kapsayan çalışmalar üzerindeki ilgi artmıştır.

BDGP'lerde kullanılmak üzere ZnO veya TiO₂'nin hazırlanması için elektrodepozisyon, termal buharlaşma, kimyasal banyo biriktirme ve hidrotermal yöntemler kullanılmıştır [12]-[15]. Nanoyapılı filmlerin hazırlanmasında hidrotermal yöntem, düşük maliyeti, makul tekrarlanabilirliği ve çevresel faydası nedeniyle diğer tekniklere göre avantajlara sahiptir. İnce filmlerin sentezinde, çeşitli morfolojilere sahip farklı ZnO, TiO₂ ve ZnO-TiO₂ 1 boyutlu (D), 2D ve 3D yapılar yani mikro-nanoyapılar, nanopartiküller, nanoçubuklar, nanoteller, nanotüpler, nanoagregatlar, nanoşeritler gibi vb. nanoyapılar elde edilmiştir [12], [16]-[21].

Daha önce yapılan çalışmalarda, hem ZnO hem de TiO₂ nanoyapılarının sentezini gerçekleştirmek için iki aşamalı bir yöntem kullanılmış veya ayrı ayrı sentezleri yapılmıştır [22]-[24]. Bu amaçla, nanopartiküller (NP), nanoçubuklar (NÇ) ve hiyerarşik dallı nanoçubuklar (HDNÇ), boya duyarlı güneş pilleri (BDGP) için bir adım hidrotermal yöntemi kullanılarak hem ZnO hem de TiO₂ bir arada yapılarak sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen ZnO-TiO₂ hetero yapı fotoanot ince filmlerinin morfolojik, kristal ve optik özelliklerini incelemek için, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS), X ışını kırınımı (XRD) ve UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanıldı. Daha sonra ürünlerin morfolojik ve yapısal özellikleri incelendi ve tartışıldı. ZnO-TiO₂ hetero yapı fotoelektrotlarının performans özellikleri sistematik olarak fotoakım-voltaj (J – V) temelinde incelendi. ZnO-TiO₂ HDNÇ yapıları fotoanodun BDGP'in fotoelektrokimyasal performans özelliklerinin ZnO-TiO₂ NP ve NÇ yapılarına kıyasla, daha iyi sonuçlar ortaya çıkardığı görüldü.

II. MATERYAL ve METOT

A. MATERYALLER

Kimyasallar Çinko klorür ($ZnCl_2$), Titanyum tetraklorür ($TiCl_4$), Hidroklorik asit (HCl), ve etanol (C_2H_5OH) Merck firmasından temin edildi. Sodyum sülfür nanohidrat ($Na_2S \cdot 9H_2O$) ve indiyum-kalay-oksit (ITO) kaplı cam Sigma-Aldrich'ten tedarik edildi. Çözücü olarak yaklaşık $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ dirençli deiyonize su kullanıldı. Ayrıca hidrotermal sentez reaktörü (50 mL) Alibaba Pvt. Ltd şirketinden temin edildi.

A. 1. ITO Üzerine ZnO-TiO₂ Nanoyapı Filmlerinin Hazırlanması

Şeffaf iletken indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, etanol ve deiyonize su ile temizlendi. Daha sonra temizlenen ITO substratı oda sıcaklığında kurutuldu. ZnO-TiO₂ nanoyapıları, tek adımlı bir hidrotermal teknik yöntemiyle üretildi. Tipik olarak, ZnO-TiO₂ numuneleri 50 mM $ZnCl_2$, 50 mM $TiCl_4$, 1,0 M etanol ve derişik HCl içeren 30 ml çözelti 100, 150 ve 170 ° C'de 15 saat süreyle hidrotermal işlem için paslanmaz çelik bir kap içinde sentezi yapıldı. Havada oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, ürün yeni oluşturulan ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılarının kristallliğini daha iyi elde etmek için 450 ° C'de 1 saat süre ile kalsine edildi.

A. 2. BDGP'lerin Montajı

Elde edilen ZnO-TiO₂ hetero yapı numuneleri, asetonitril / tert-butil alkol (v / v = 1: 1) çözeltisine, oda sıcaklığında birkaç dakika süreyle 0,3 mM N719 (Ruthenizer 535-bisTBA, Solaronix) boyası içine batırılarak duyarlı hale getirildi. Fazla boyayı çıkarmak için etanol ile temizlendi, durulandı ve havada kurutuldu. Karşit elektrot, bir H_2PtCl_6 çözeltisinin (Platisol T, Solaronix) ITO kaplı cam substrat üzerine yayılmasını sağlayarak daha sonra 450 ° C'de 1 saat boyunca ısıtılmasıyla hazırlandı. Hazırlanan karşit elektrot, bir aralayıcı çerçeve olarak bir polimer folyo ile kapatılmış olan boya ile duyarlılaştırılmış ZnO-TiO₂ hetero yapı fotoelektrodunun üstüne doğrudan konuldu ve daha sonra iki elektrodu bağlamak için 100 °C'de 5 dakika süre ile termal olarak işlem yapıldı. I^- / I_3^- elektrolit çözeltisi sandviç hücreler arasındaki boşluğa enjekte edilerek hücrenin çalışması sağlandı.

B. METOT

Hazırlanan numunelerin yüzey morfolojisini araştırmak için bir Zeiss EVO-LS10 model cihaz kullanılarak SEM ve EDS analizleri yapıldı. Numuneler için XRD spektrum dataları, $CuK\alpha$ radyasyonu ile Philips X'Pert Pro X-ışını kırınım yöntemi cihazı ile kaydedildi. Numunelerin optik özellikleri bir Shimadzu UV-1800 ultraviyole absorpsiyon spektroskopisi (UV-Vis.) kullanılarak incelendi. Bir uygulama olarak, boya duyarlılaştırılmış kuantum noktaları güneş hücreleri nanoyapılı üretilen hetero yapı metal oksit parçacıklarından imal edildi. Hücrelerin J – V eğrileri, Luzchem Photoreactor marka cihaz ile kalibre edilmiş olup AM 1,5 spektrumu kullanılarak 300 watt'lık bir ksenon lambasının ışığı altında Keithley 2400 kaynak ölçer modeli kullanılarak ölçüldü. BDGP'lerin güç dönüşüm verimi (η) ve dolun faktörü (FF) aşağıdaki denklemlerle hesaplandı [25];

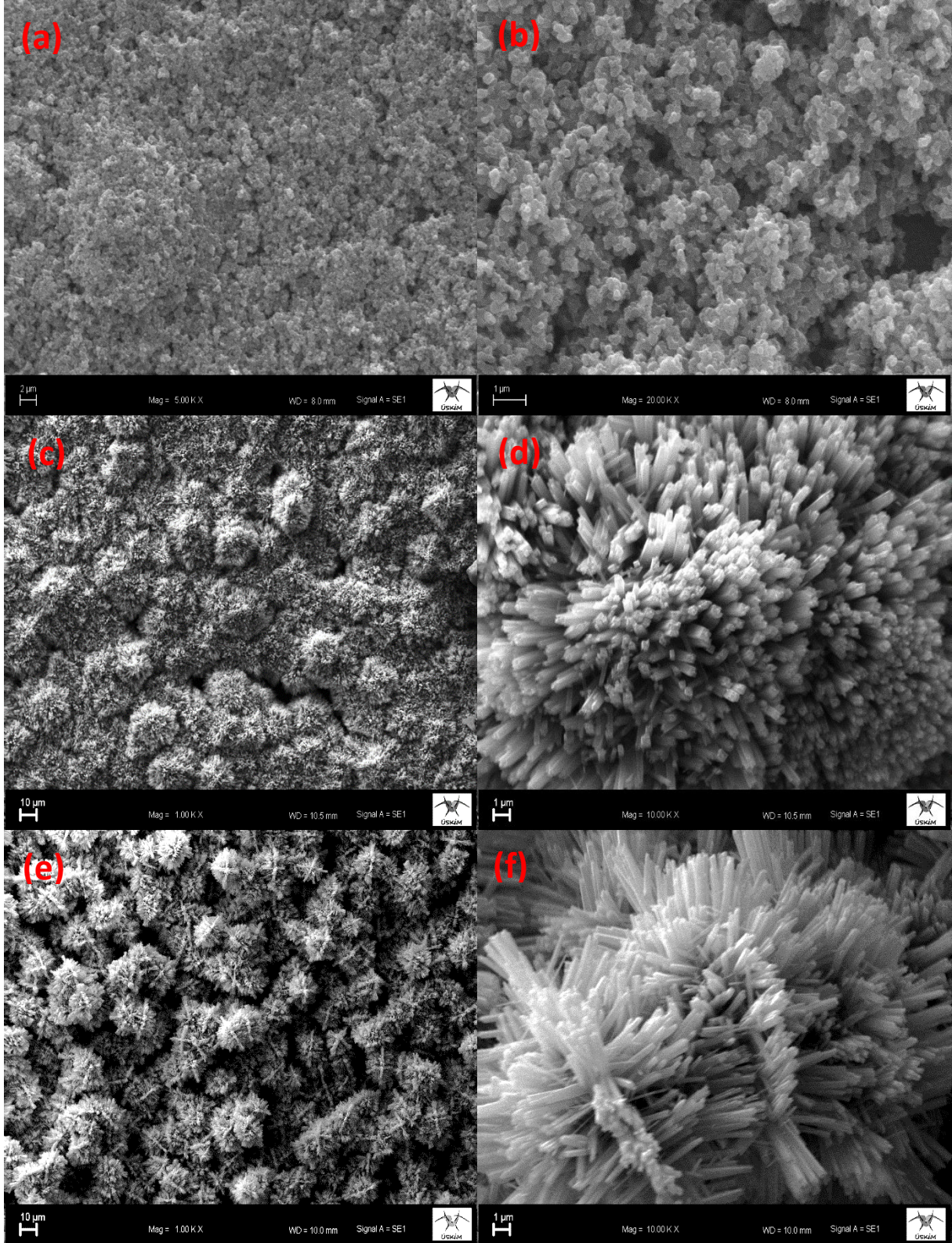
$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \quad (1)$$

$$\eta\% = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} \times 100 = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (2)$$

V_{\max} (V) ve J_{\max} (mA cm^{-2}), $J - V$ ölçümündeki maksimum güç çıkışı noktasında voltaj ve akım yoğunluğunu vermektedir. V_{oc} açık devre voltajı (V), J_{sc} kısa devre akım yoğunluğu (mA cm^{-2}) ve P_{in} gelen ışık yoğunluğunu (mW cm^{-2}) ifade etmektedir.

III. BULGULAR ve TARTIŞMA

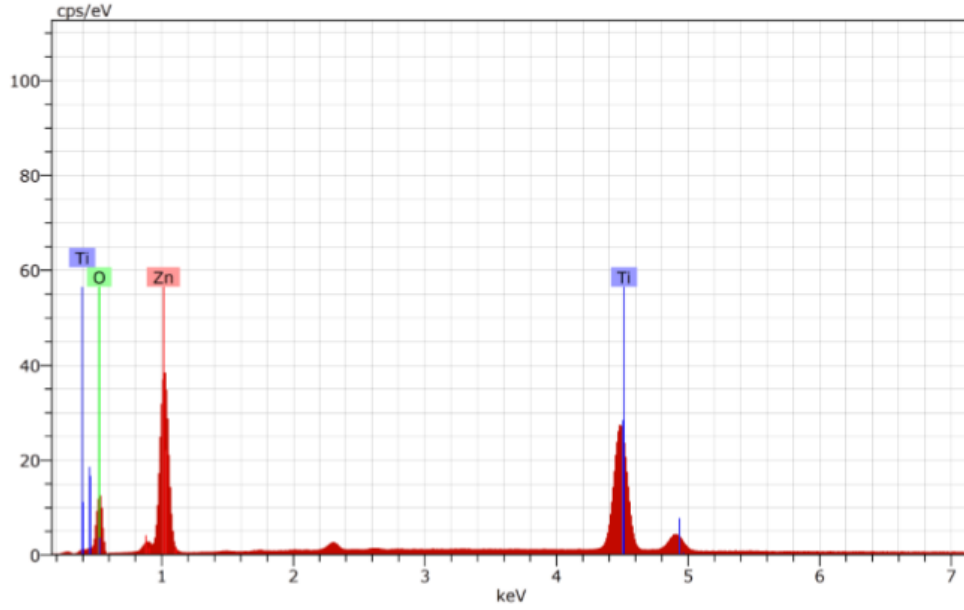
ITO substratları üzerine biriken ZnO-TiO₂ hetero nanopartiküller (NP), nanoçubuklar (NÇ) ve hiyerarşik dallı nanoçubuklarına (HDNÇ) karşılık gelen ince filmlerin morfolojik yapıları farklı sıcaklıklarda elde edildi. Bunun için sırasıyla 100 °C'de NP'ler, 150 °C'de NÇ'lar ve 170 °C'de HDNÇ'ların sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen ZnO-TiO₂ hetero yapı ince filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekil 1 (a) ve (b), ZnO-TiO₂ hetero NP'lerinin ITO'da homojen bir şekilde büyüdüğünü ve farklı büyütmelerde alınan SEM şekillerini göstermektedir. ZnO-TiO₂ hetero NP'lerinin yüzeyi pürüzsüzdür. ZnO-TiO₂ hetero nanoparçacıklarının çapı yaklaşık 100-200 nm arasında değişmektedir. Farklı büyütmelerde alınan SEM görüntülerinden ZnO-TiO₂ hetero NÇ'larının ITO üzerinde dikey olarak büyüdüğü görülmektedir. Şekle baktığımızda düzenli bir formatta dizildiği anlaşılmaktadır. Oluşan nanoçubuklar yaklaşık 6 µm uzunluğunda ve 150-250 nm çapında olup substrat yüzeyinde dik olarak ve homojen bir şekilde dağılım göstermiştir (Şekil 1 c, d). Dahası Şekil 1 (e) ve (f)'de, nispeten sıcaklığı biraz daha arttırdığımızda (170 °C), ITO substratı üzerindeki tipik boyut ve morfolojik özellik bakımından ZnO-TiO₂ hetero HDNÇ dizelerinin iyi hizalanmış bir görünümünü göstermektedir. SEM görüntülerine bakıldığında, ana çubuğa bağlı nanoçubuklardan meydana geldiği görülmektedir. Şekilde belirgin bir sarkan merkezi sütun bulunmaktadır. Bu merkezi sütuna düzenli ve dikey olarak uzanan yüksek sıralı katmanlı nanoçubuklardan oluşmaktadır. Söz konusu bu morfolojik yapı açık ve düzgün bir şekilde dizilmektedir. Bu nedenle oluşan görüntü çayır diken çiçeğinin yapısını anımsatmaktadır. ZnO-TiO₂ hetero HDNÇ dizelerinin her bir sütunu, yaklaşık 200-300 nm çapında ve 6 µm uzunluğundaki NÇ'lerden oluşmaktadır. Bu yapı tek bir bölgeden değil, üç veya daha fazla bölgeden bağlanarak dallanmış yapıyı oluşturur. Böylece oluşan görüntü olarak 14-15 µm genişliğinde çayır diken çiçeğinin yapısı, belirgin bir şekilde elde edildiği görülmektedir. SEM görüntülerinin çok pürüzsüzdür ve bu yapı hızlı elektron taşımak için gerekli yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle enerji aktarımında uygun bir yol olduğundan, sergilenmede daha iyi bir örnek teşkil etmektedir. Pürüzsüz yüzey ve iç yüzey alanına sahip özellikler dikkatli bir şekilde incelenmektedir. Güneş pillerinde fotoelektrot olarak kullanıldığında hassasiyetini arttırmaktadır. Bu nedenle foto-akım yoğunluğunun artmasına neden olur. Gösterilen farklı büyütmeye görüntüleri, homojen olarak elde edilen ZnO-TiO₂ hetero NP'ler, NÇ'lar, ve HDNÇ'ların olağanüstü üretimini gösterir. Dahası farklı sıcaklıklarda ve tek bir basamakta elde edilen morfolojik karakter özellikleri, yüksek verimli ve iyi bir homojenlik sunmaktadır. Ayrıntılı olarak morfolojik ve yapısal araştırmalara bakıldığında, sıcaklığın etkisi ince filmlerin büyümesinde önemli bir rol teşkil etmektedir.



Şekil 1. (a, b) 100 ° C, (c, d) 150 ° C ve (e, f) 170 ° C 'de elde edilen ZnO-TiO₂ hetero NP'ler, NÇ'lar ve HDNÇ'ların SEM görüntüleri

EDS analizi, ZnO-TiO₂ hetero ince filmlerinin element oranını belirlemek için yapıldı. ZnO-TiO₂ hetero HDNÇ'ların EDS spektrumu Şekil 2 'de verilmektedir. Çinko, titanyum ve oksijenin temel sinyalleri ZnO ve TiO₂ yapısına atfedilmiş olup, her spektrum piki, ZnO-TiO₂ hetero nanoyapısında meydana gelen Zn elementi, Ti elementi ve O elementinin varlığını göstermektedir. EDS analiz

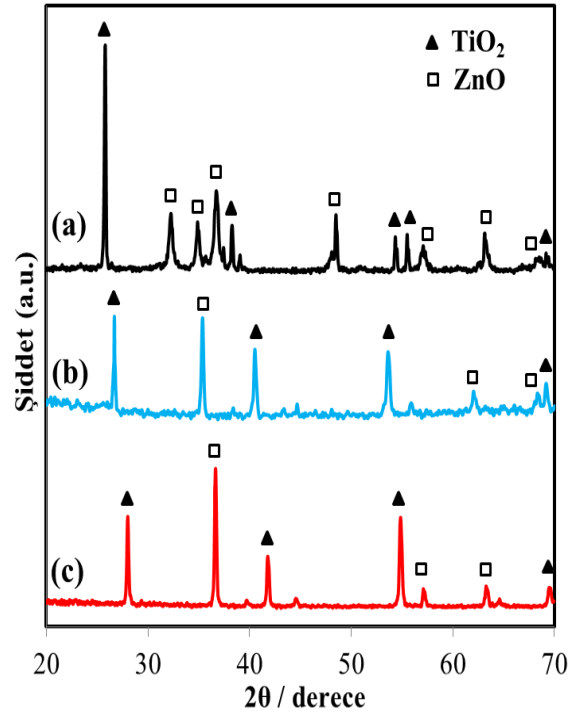
sonuçları ZnO ve TiO₂ yapısının, ZnO-TiO₂ hetero nanoyapısı formuna dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte XRD spektrum dataları da, ZnO-TiO₂ hetero nanoyapısının kristal özellikleri ile kıyaslandığında, bu hetero nanoyapılarının oluşumunu teyit etmektedir.



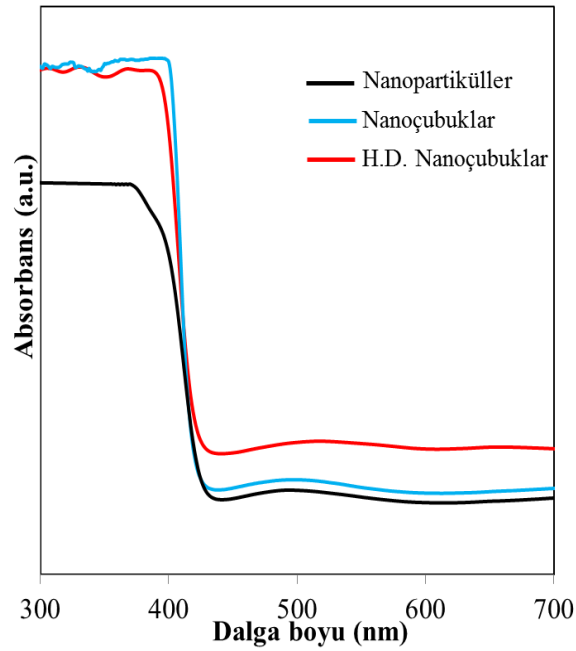
Şekil 2. 170 ° C'de depozit edilen ZnO-TiO₂ hetero yapı HDNÇ'lerin EDS spektrumu

ITO substratları üzerine biriken ZnO-TiO₂ hetero NP'ler, NÇ'lar ve HDNÇ'larına karşılık gelen ince filmlerin kristal yapıları XRD spektrumu ile Şekil 3'de verilmektedir. Şekilde içi siyah dolgulu üçgen sembolü TiO₂'in kırınım piklerini ifade etmektedir. Dahası içi beyaz kare sembolü ise, ZnO'in kırınım piklerini vermektedir. Spektrumda sunulan tüm kırınım pikleri JCPDS Kart No. 01-1136 ve 01-075-1526 referans sayılı numaraları, ZnO kristal yapılarının kırınım pikleri ile uyumluluk göstermektedir. Diğer yandan JCPDS Kart No 01-088-1173 ve 02-0406 referans sayılı numaraları, TiO₂ kristal yapılarının kırınım pikleri ile de örtüştüğü görülmektedir. Hem ZnO hem de TiO₂ kristal fazlarının varlığı kompozit yapının oluşumunu ifade etmektedir. Söz konusu bu kompozit oluşumu, ZnO ve TiO₂ karışımından meydana gelmiş olan ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılarının varlığını teşkil etmektedir. Sonuç olarak ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılarının varlığı, benzer çalışmalar ile de uyumluluk göstermiştir [11], [26].

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, ITO substratları üzerinde oluşan ZnO-TiO₂ hetero bileşimi NP'ler, NÇ'lar ve HDNÇ'ların birikmesinin optik özellikleri üzerindeki etkisini göstermek için incelendi. Böylece, ZnO-TiO₂ hetero NP'ler, NÇ'lar ve HDNÇ'larının UV-Vis spektrumları Şekil 4'te gösterilmektedir. ITO üzerinde biriktirilen ZnO-TiO₂ hetero yapı ince filmlerinin optik özellikleri 300–700 nm dalga boyu aralığında ölçülen UV-Vis absorpsiyon spektrumu ile tespit edildi. ZnO ve TiO₂ nanoyapılarının 425 nm'den küçük UV dalga boylarında absorpsiyonu, esas olarak ZnO ve TiO₂'in geniş bant enerjisi göstermeleri nedeniyle olabilir. ZnO-TiO₂ hetero nanoyapı ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu, görünür ışık bölgesinde daha geniş kısımda yer almaktadır. Dahası emme yoğunluğu açıkça şekilde görülmektedir. Bu bulgular, hem ZnO hem de TiO₂'nin birbirleriyle etkileşerek bağlanan ZnO-TiO₂ hetero nanoyapı ince filmlerinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. (a) NP, (b) NÇ ve (c) HDNÇ ZnO-TiO₂ hetero ince filmlerinin XRD spektrumları



Şekil 4. Farklı yapılardan oluşan ZnO-TiO₂ hetero fotoanotları içeren numunelerin optik absorpsiyon spektrumları

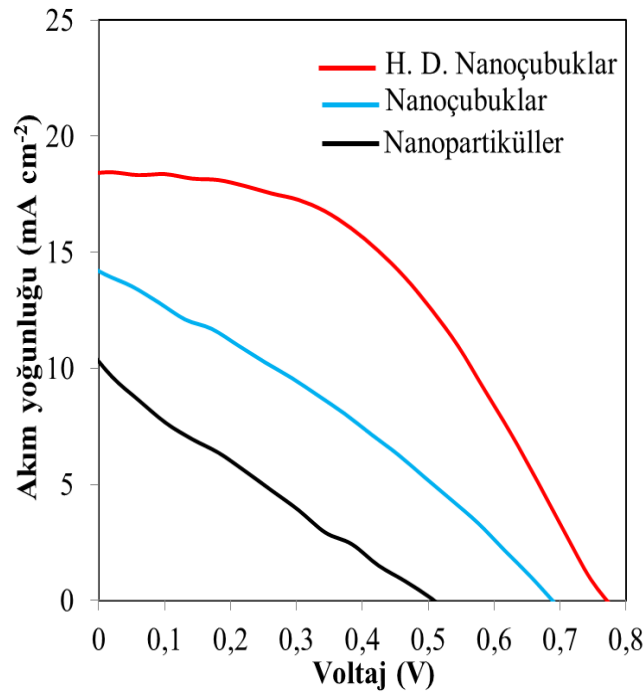
ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılara sahip BDGP'lerin bazı fotoelektrokimyasal referans parametreleri Tablo 1'de verilmektedir. Literatürde verilen numune örnekleri ile bu çalışmayı kıyasladığımızda bazı üstünlük ve farklılıklar bulunmaktadır. Bunun sebebi tabloda verilen numunelerin genellikle iki basamaktan elde edilmiş olmasıdır. Bu çalışmada ise aynı çözelti ortamında tek basamaktan yapılmıştır. Bu da hem çözelti sarfiyatını azaltır hem de zamandan tasarruf etmemizi sağlar. Dahası elde edilen ZnO-TiO₂ hetero HDNÇ fotoanotları, tablodaki referans numuneleri ile kıyaslandığında,

daha yüksek güç dönüşüm verim performansına sahiptir. Bu nedenle BDGP'ler için güneş pili performansında önemli basamak teşkil edebilir.

Tablo 1. ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılara sahip BDGP'lerin fotoelektrokimyasal referans parametreleri

Numune	J _{sc} (mAcm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF	% η	Referans
ZnO/TiO ₂	5,960	0,895	0,704	3,755	[27]
TiO ₂ -ZnO	11,5	0,783	0,59	5,31	[26]
ZnO-TiO ₂	2,69	0,707	0,49	0,93	[28]
ZnO/TiO ₂	8,43	0,601	0,617	3,13	[21]
Mevcut çalışma	-	-	-	-	

ZnO-TiO₂ hetero NP, NÇ ve HDNÇ'ların etkisini açıklamak için BDGP'lerin üretiminde bir fotoanot olarak kullanıldı. Şekil 5, sırasıyla ZnO-TiO₂ NP'ler, NÇ'lar ve HDNÇ'ların akım-voltaj (J-V) eğrilerine karşılık gelen akım yoğunluğunu gösterir. Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), dolun faktörü (FF) ve verim (η) gibi parametreler ile ölçülmektedir. Ölçülen ve hesaplanan bu parametreler Tablo 2'de verilmektedir. Şekilde, ZnO-TiO₂ hetero NÇ'ların fotoelektrotunun ZnO-TiO₂ hetero NP fotoelektrotu özelliklerine kıyasla, V_{oc}, J_{sc}, FF ve η ölçülen ve hesaplanan parametreler belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir. Benzer şekilde, ZnO-TiO₂ hetero yapı HDNÇ fotoelektrotunun özellikleri ZnO-TiO₂ hetero yapı NÇ fotoelektrotu özellikleri ile karşılaştırıldığında, V_{oc}, J_{sc}, FF ve η ölçülen ve hesaplanan parametrelerin belirgin bir şekilde yükseldiği görülmektedir. ZnO-TiO₂ hetero ince filmlerini birleştiren güneş pillerinin belirli bir değeri vardır. Bu değer, ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılarının yüzey alanının artmasıyla elde edilmektedir. Söz konusu elde edilen değerler, yüzey alanların artması ile paralellik göstermektedir. Böylece, ZnO-TiO₂ hetero HDNÇ'ların fotoelektrotuna dayanan BDGP'ler, kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) 18,42 mAcm⁻², açık devre voltajı (V_{oc}) 0,78 V ve dolun faktörüne (FF) 0,46 olarak sistemde kaydedildi. Bunun sonucunda da, çıkan değerler hesaplandığında, yüksek değer olan bir güç dönüşüm verimi (η) % 6,61 olarak tespit edildi.



Şekil 5. NP'lere, NÇ'lere ve HDNÇ'lere dayanan BDGP'lerin J – V eğrileri

Tablo 2. Farklı ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılara sahip BDGP'lerin fotoelektrokimyasal parametreleri

	J_{sc} (mAcm⁻²)	V_{oc} (V)	FF	% η
Nanopartiküller	10,31	0,51	0,23	1,21
Nanoçubuklar	13,62	0.69	0,31	2,91
H.D. Nanoçubuklar	18,42	0,78	0,46	6,61

IV. SONUC

BDGP'lerde kullanılmak üzere fotoanot olarak ZnO-TiO₂ 3D HDNÇ ince filminin üretilmesi gerçekleştirildi ve bu sentezi yaparken tek aşamalı bir hidrotermal yöntem geliştirildi. ZnO-TiO₂ heterojen nanoyapılarının morfolojisi, kristal yapısı ve optik özellikleri, sırasıyla SEM, EDS, XRD ve UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ile incelendi ve değerlendirildi. Ayrıntılı morfolojik ve yapısal çalışmalar, değişen sıcaklığın ZnO-TiO₂ 3D hetero HDNÇ'ların büyümesini yönlendirmede anahtar bir rol oynadığını göstermiştir. BDGP'lerde fotoanot özellikleri incelendiğinde, J-V sonuçlarından elde edilen ZnO-TiO₂ hetero HDNÇ'lar % 6,61'lik değer performansı ile yüksek foto-akım dönüşüm verimini sergiledi. Bu yüksek verim performansı, diğer BDGP çalışmaları için elde edilen verilere göre büyük bir gelişmedir. Bu sonuçlar, ZnO-TiO₂ hetero nanoyapılarının sentezinde avantaj teşkil etmektedir.

V. KAYNAKLAR

- [1] B. Oregan, M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, pp. 737-740, 1991.
- [2] S. Zhu, L. Shan, X. Chen, L. He, J. Chen, M. Jiang, X. Xie, Z. Zhou, "Hierarchical ZnO architectures consisting of nanorods and nanosheets prepared via a solution route for photovoltaic enhancement in dye-sensitized solar cells," *RSC Advances*, vol. 9, no. 3, pp. 2910-2916, 2013.
- [3] J. Bao, M. Zimmler, F. Capasso, X. Wang, Z. Ren, "Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode," *Nano Letters*, vol. 8, no. 6, pp. 1719-1722, 2006.
- [4] F. Li, F. Jia, W. Wang, "Studies of the electrochemical reduction processes of Bi³⁺, HTeO₂⁺ and their mixtures," *Applied Surface Science*, vol. 16, no. 255, pp. 7394-7402, 2009.
- [5] K. Zhao, Z. Pan, X. Zhong, "Charge Recombination Control for High Efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 7, pp. 406-417, 2016.
- [6] C. Chen, Y. Hsu, S. Cherng, "Effects of annealing conditions on the properties of TiO₂/ITO-based photoanode and the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 3, no. 509, pp. 872-877, 2011.
- [7] S. Wang, K. Rao, C. Yang Thomas, H. Wang, "Investigation of nitrogen doped diamond like carbon films as counter electrodes in dye sensitized solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 5, no. 509, pp. 1969-1974, 2011.

- [8] D.S. Bhachu, S. Sathasivam, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, "PbO-modified TiO₂ thin films: a route to visible light photocatalysts," *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, vol. 30, no. 2, pp. 624-630, 2014.
- [9] X.L. Yu, J.G. Song, Y.S. Fu, Y. Xie, X. Song, J. Sun, X.W. Du, "ZnS/ZnO heteronanostructure as photoanode to enhance the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 80-84, 2010.
- [10] V. Thavasi, V. Renugopalakrishnan, R. Jose, S. Ramakrishna, "Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells," *Materials Science and Engineering R Reports*, vol. 63, pp. 81-99, 2009.
- [11] F. Gao, Q. Chen, X. Zhang, H. Wang, Tianjiao Huang, Liya Zhou, "ZnO/TiO₂ core-shell heterojunction for CdS and PbS quantum dot-cosensitized solar cells," *Current Applied Physics*, vol. 18, pp. 546-550, 2018.
- [12] İ. Şişman, M. Can, B. Ergezen, and M. Biçer, "One-step anion-assisted electrodeposition of ZnO nanofibrous networks as photoanodes for dyesensitized solar cells," *RSC Advances*, vol. 5, pp. 73692-73698, 2015.
- [13] S. Li, X. Z. Zhang, X. J. Jiao and H. Lin, "One-step large-scale synthesis of porous ZnO nanofibers and their application in dye-sensitized solar cells," *Materials Letters*, vol. 19-20, no. 65, pp. 2975-2978, 2011.
- [14] Z. A. Garmaroudi, M. Abdi-Jalebi, M. R. Mohammadi, and R. H. Friend, "A facile low temperature route to deposit a TiO₂ scattering layer for efficient dye-sensitized solar cells," *RSC Advances*, vol. 75, no. 6, pp. 70895-70901, 2016.
- [15] S. Ko, D. Lee, H. Kang, K. Nam, J. Yeo, S. Hong, C. Grigoropoulos, H. Sung, "Nanoforest of Hydrothermally Grown Hierarchical ZnO Nanowires for a High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell," *Nano Letters*, vol. 2, no. 11, pp. 666-671, 2011.
- [16] R. Shao, L. Sun, L. Tang, Z. Chen, "Preparation and characterization of magnetic core-shell ZnFe₂O₄@ZnO nanoparticles and their application for the photodegradation of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, vol. 217, pp. 185-191, 2013.
- [17] H. Eshet, M. Gruñwald, E. Rabani, "The Electronic Structure of CdSe/CdS Core/Shell Seeded Nanorods: Type-I or Quasi-Type-II?," *Nano Letters*, vol. 12, no. 13, pp. 5880-5885, 2013.
- [18] K. Park, Q. Zhang, B.B. Garcia, G. Cao, "Effect of Annealing Temperature on TiO₂-ZnO Core-Shell Aggregate Photoelectrodes of Dye-Sensitized Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 11, no. 115, pp. 4927-4934, 2011.
- [19] M.H. Yeh, L.-Y. Lin, C.-Y. Chou, C.-P. Lee, H.-M. Chuang, R. Vittal, K.-C. Ho, "Preparing core-shell structure of ZnO@TiO₂ nanowires through a simple dipping-rinse-hydrolyzation process as the photoanode for dye-sensitized solar cells," *Nano Energy*, vol. 5, no. 2, pp. 609-621, 2013.
- [20] X. Yan, C. Zou, X. Gao, W. Gao, "ZnO/TiO₂ core-brush nanostructure: processing, microstructure and enhanced photocatalytic activity," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 1, no. 22, pp. 5629-5640, 2012.

- [21] Y. Cui, W. Wang, N. Li, R. Ding, K. Hong, "Hetero-seed mediated method to synthesize ZnO/TiO₂ multipod nanostructures with ultra-high yield for dye-sensitized solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, no. 805, pp. 868-872, 2019.
- [22] L. E. Greene, M. Law, B. D. Yuhas, P. Yang, "ZnO-TiO₂ core-shell nanorod/P3HT solar cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 50, no. 111, pp. 18451-18456, 2007.
- [23] A. Irannejad, K. Janghorban, O. K. Tan, H. Huang, C. K. Lim, P. Y. Tan, X. Fang, C. S. Chua, S. Maleksaeedi, S. M. H. Hejazi, M. M. Shahjamali, M. Ghaffari, "Effect of the TiO₂ shell thickness on the dye-sensitized solar cells with ZnO-TiO₂ core-shell nanorod electrodes," *Electrochimica Acta*, no. 58, pp. 19-24, 2011.
- [24] M. Wang, C. Huang, Y. Cao, Q. Yu, W. Guo, Q. Huang, Y. Liu, Z. Huang, J. Huang, H. Wang, Z. Deng, "The effects of shell characteristics on the current-voltage behaviors of dye-sensitized solar cells based on ZnO/TiO₂ core/shell arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 26, no. 94, pp. 263506-3, 2009.
- [25] G. Yue, F. Tan, F. Li, C. Chen, W. Zhang, J. Wu and Q. Li, "Enhanced Performance of Flexible Dye-Sensitized Solar Cell based on Nickel Sulfide/Polyaniline/Titanium Counter Electrode," *Electrochimica Acta*, no. 149, pp. 117-125, 2014.
- [26] L. Song, Q. Jiang, P. Du, Y. Yang, J. Xiong, C. Cui, "Novel structure of TiO₂-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, no. 261, pp. 1-6, 2014.
- [27] R. Liu, W.D. Yang, L.S. Qiang, H.Y. Liu, "Conveniently fabricated heterojunction ZnO/TiO₂ electrodes using TiO₂ nanotube arrays for dye-sensitized solar cells," *Journal of Power Sources*, no. 220, pp. 153-159, 2012.
- [28] T. Guo, Y. Chen, L. Liu, Y. Cheng, X. Zhang, Q. Li, M. Wei, B. Ma, "Enhanced photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells using TiO₂-decorated ZnO nanorod arrays grown on zinc foil," *Journal of Power Sources*, no. 201, pp. 408-412, 2012.